

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089557

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl. C08G 63/85
C08G 63/181
C08G 63/78
C08G 63/82
C08G 63/83
C08J 3/20
C08L 67/02

(21)Application number : 11-269716

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 24.09.1999

(72)Inventor : ONOKI TAKAYUKI
NODA SEIJI
HORI HIDESHI
SAKAI KATSUYUKI
HIRAOKA SHOJI

(30)Priority

Priority number : 11204948 Priority date : 19.07.1999 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such a method for producing a polyester as giving the polyester having a good color tone in high polymerization activity.

SOLUTION: In this method for producing the polyester, a polycondensation catalyst is a catalyst which comprises (A) a polycondensation catalyst component comprising (A-a) a hydrolysate obtained by hydrolyzing a titanium halide or (A-b) a hydrolysate obtained by hydrolyzing a mixture of a titanium halide with the compound of at least one element selected from other elements except the titanium or with the precursor of the compound and (B) an auxiliary catalyst component comprising the compound of at least one element selected from the group consisting of beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, gallium, manganese, cobalt, zinc, germanium, antimony, and phosphorus, and a color phase-adjusting agent is added in either of an esterification process and a polycondensation process.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-89557
(P2001-89557A)

(43)公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 G	63/85	C 0 8 G 63/85	4 F 0 7 0
	63/181	63/181	4 J 0 0 2
	63/78	63/78	4 J 0 2 9
	63/82	63/82	
	63/83	63/83	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-269716	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成11年9月24日(1999.9.24)	(72)発明者	小野木 隆 行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-204948	(72)発明者	野 田 誠 司 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(32)優先日	平成11年7月19日(1999.7.19)	(74)代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】高い重合活性で色相が良好なポリエステルが得られるようなポリエステルの製造方法を提供すること。

【解決手段】ポリエステルの製造方法は、重縮合触媒として (A) (A-1) チタンハロゲン化物を加水分解してなる加水分解物または (A-2) チタンハロゲン化物と、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体との混合物を加水分解してなる加水分解物からなる重縮合触媒成分と、

(B) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物からなる助触媒成分とからなる触媒を用い、かつエステル化工程ないし重縮合工程のいずれかで色相調整剤を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化して低次縮合物を形成するエステル化工程と、重縮合触媒の存在下に該低次縮合物を重縮合させて高分子量化する重縮合工程とを含むポリエステル製造方法において、重縮合触媒として

(A) (A-1) チタンハロゲン化物を加水分解してなる加水分解物または (A-2) チタンハロゲン化物とチタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物もしくはこの化合物の前駆体との混合物を加水分解してなる加水分解物からなる重縮合触媒成分と、

(B) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物からなる助触媒成分とからなる触媒を用い、かつ上記エステル化工程ないし重縮合工程のいずれかで色相調整剤を添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】 上記色相調整剤が、Solvent Blue 104、Pigment Red 263、Solvent Red 135、Pigment Blue 29、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:3、Pigment Red 187、Pigment Violet 19から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】 上記助触媒成分(B)がマグネシウム化合物である請求項1または2に記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、高い重合活性で色相が良好なポリエステルが得られるポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは、機械的強度、耐熱性、透明性以及びガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料等の飲料充填容器の素材をはじめとして種々の用途に好適に使用されている。

【0003】 このようなポリエステルは、通常、芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸類と脂肪族ジオールなどのジヒドロキシ化合物類とを原料として製造される。具体的には、まず、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのエステル化反応により低次縮合物（エステル低重合体）を形成し、次いで重縮合触媒の存在下にこの低次縮合物を脱グリコール反応（液相重縮合）させて高分子量化した後、通常さらに固相重縮合を行って製造される。

【0004】 ところで上記のようなポリエステルの製造方法では、重縮合触媒として、従来、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが使用されている。しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合には、ゲルマニウム化合物を使用する場合に比べ、得られるポリエステルが耐熱性、透明性の点で、若干問題があった。

【0005】 また、ゲルマニウム化合物はかなり高価であるため、ポリエステルの製造コストが高くなるという問題があり、製造コストを下げするために、例えば重合時に飛散するゲルマニウム化合物を回収して再利用するなどのプロセス上の改良が検討されている。

【0006】 このような従来技術に鑑み本発明者が研究した結果、チタンハロゲン化物を加水分解してなる加水分解物またはチタンハロゲン化物とチタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体との混合物を加水分解してなる加水分解物からなる重縮合触媒は、高い触媒活性でポリエステルを製造できることを見出した。しかしながらこの重縮合触媒を用いポリエステルを製造した場合、重縮合触媒の調製方法、重合条件等によって得られたポリエステルが、黄色または緑色を帯びることがある。このような黄色または緑色を帯びたポリエステルは、用途によっては使用が制限されることがある。

【0007】 上記のような状況のもと本発明者らは、さらに研究を重ねた結果、上記重縮合触媒と、特定の助触媒成分との存在下に重縮合を行い、重合系に色相調整剤を添加すると、高い重合活性で色相が良好なポリエステルが得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】 本発明は、上記のような状況のもとになされたものであって、高い重合活性で色相が良好なポリエステルが得られるようなポリエステルの製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】 本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化して低次縮合物を形成するエステル化工程と、重縮合触媒の存在下に該低次縮合物を重縮合させて高分子量化する重縮合工程とを含むポリエステルの製造方法において、重縮合触媒として (A) (A-1) チタンハロゲン化物を加水分解してなる加水分解物または (A-2) チタンハロゲン化物と、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体との混合物を加水分解してなる加水分解物からなる重縮合触媒成分と、(B) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群

より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物からなる助触媒成分とからなる触媒を用い、かつ上記エステル化工程ないし重縮合工程のいずれかで（色相が青または赤の）色相調整剤を添加することを特徴としている。

【0010】上記色相調整剤としては、例えばSolvent Blue 104、Pigment Red 263、Solvent Red 135、Pigment Blue 29、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:3、Pigment Red 187、Pigment Violet 19などが挙げられる。

【0011】また上記助触媒成分としては、マグネシウム化合物が好ましい。

【0012】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るポリエステルの製造方法について具体的に説明する。ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを原料として製造することができる。

【0013】芳香族ジカルボン酸として具体的には、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などが挙げられる。

【0014】脂肪族ジオールとして具体的には、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどが挙げられる。

【0015】本発明では、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを原料として使用することができ、脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0016】また本発明では、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

【0017】上記したような芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを含む原料は、エステル化される。具体的にはまず、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。

【0018】このスラリーには、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して1.02～1.4モル、好ましくは1.03～1.3モルの脂肪

族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0019】エステル化反応は、好ましくは2個以上のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いて脂肪族ジオールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。エステル化反応を行う際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が、通常240～270℃、好ましくは245～265℃であり、圧力が、通常0.2～3kg/cm²G、好ましくは0.5～2kg/cm²Gであり、また最終段目のエステル化反応の温度が通常250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力が通常0～1.5kg/cm²G、好ましくは0～1.3kg/cm²Gである。

【0020】エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

【0021】例えば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は、通常245～275℃、好ましくは250～270℃であり、圧力は、通常0～2kg/cm²G、好ましくは0.2～1.5kg/cm²Gである。これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、とくに制限はないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0022】これらのエステル化工程によりエステル化物（低次縮合物）が得られ、このエステル化物の数平均分子量は、通常、500～5000である。このようなエステル化反応は、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオール以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合触媒の共存下にも実施することも可能である。またトリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン；水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウム；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準に保持できるので好ましい。

【0023】次いで得られたエステル化物は、液相重縮合工程に供給される。この液相重縮合工程では、重縮合

触媒の存在下に減圧下で、得られるポリエステル融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に留去させてエステル化物を重縮合するような液相での重縮合反応は、1段階で行っても、複数段階に分けて行ってもよい。複数段階で行う場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が、通常、250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力が、通常、500～20Torr、好ましくは200～30Torrであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265～300℃、好ましくは270～295℃であり、圧力が通常10～0.1Torr、好ましくは5～0.5Torrである。

【0024】重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段階目および第2段階目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段階目から最終段階目の1段階までの重縮合反応の反応条件は上記1段階目の反応条件と最終段階目の反応条件との間の条件である。

【0025】例えば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段階目の重縮合反応の反応温度は通常260～295℃、好ましくは270～285℃であり、圧力は通常、50～2Torr、好ましくは40～5Torrの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される固有粘度（IV）は特に制限はないが、各段階における固有粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましい。また、最終段階目の重縮合反応器から得られるポリエステルの固有粘度は、通常0.35～0.80dl/g、好ましくは0.45～0.75dl/g、さらに好ましくは0.55～0.75dl/gの範囲であることが望ましい。本明細書において、固有粘度は、ポリエステル1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。

【0026】またこのポリエステルの密度は、通常1.33～1.35g/cm³であることが望ましい。本明細書において、ポリエステルの密度は、四塩化炭素およびヘプタンの混合溶媒を用いた密度勾配管により、23℃の温度で測定される。

【0027】本発明では上記のような重縮合反応は、
(A) (A-1) チタンハロゲン化物を加水分解してなる加水分解物または (A-2) チタンハロゲン化物とチタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体との混合物を加水分解してなる加水分解物からなる重縮合触媒成分と、(B) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物からなる助触媒成分の存在下に実施される。

【0028】また、本発明では上記エステル化工程ない

し重縮合工程のいずれかで色相調整剤が、エステル化反応器または重縮合反応器に添加される。本発明で用いられる重縮合触媒成分の調製に用いられるチタンハロゲン化物は、チタン原子とハロゲン原子との結合が少なくとも1つ以上分子内に存在する化合物であり、具体的には四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどの四ハロゲン化チタン；三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン；二塩化チタンなどの二ハロゲン化物および一ハロゲン化チタンが挙げられる。

【0029】チタンハロゲン化物を加水分解する方法としては、特に限定されず、例えば①水中にチタンハロゲン化物を添加する方法、②チタンハロゲン化物中に水を添加する方法、③水中にチタンハロゲン化物の蒸気を含んだガスを通じる方法、④チタンハロゲン化物中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑤チタンハロゲン化物を含んだガスと水蒸気を含んだガスとを接触させる方法などが挙げられる。

【0030】上記のように加水分解方法は特に限定されないが、いずれの場合でもチタンハロゲン化物に大過剰の水を作用させて加水分解を完全に進行させることが必要である。加水分解を完全に進行させず、得られた加水分解物が特公昭51-19477項公報に記載されているような部分加水分解物となる場合には、重縮合速度が充分でないことがある。

【0031】加水分解を行う温度は、通常100℃以下、特に0～70℃の範囲であることが好ましい。本発明で用いられる重縮合触媒成分は、チタンハロゲン化物と、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体（以下「他の元素の化合物」ということがある。）との混合物を加水分解してなる加水分解物であってもよい。すなわちこの加水分解物は、他の元素の化合物を共存させてチタンハロゲン化物の加水分解を行うことにより得られる。

【0032】チタンハロゲン化物の加水分解時に共存させてもよい他の元素の化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリン（以下これらの元素を「他の元素」という。）からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはこの化合物の前駆体が挙げられる。上記他の元素の化合物としては、例えば、水酸化物などが挙げられる。

【0033】これらの他の元素の化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。チタンハロゲン化物と、他の元素の化合物との混合物を加水分解する方法としては特に限定されず、例えば①他の元

素の化合物が溶解または懸濁した水中にチタンハロゲン化合物を添加する方法、②水中にチタンハロゲン化合物と他の元素の化合物との混合物を添加する方法、③チタンハロゲン化合物と他の元素の化合物との混合物中に水を添加する方法、④チタンハロゲン化合物中に他の元素の化合物が溶解または懸濁した水を添加する方法、⑤他の元素の化合物が溶解または懸濁した水中にチタンハロゲン化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑥水中にチタンハロゲン化合物の蒸気および他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑦チタンハロゲン化合物と他の元素の化合物との混合物中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑧チタンハロゲン化合物中に水蒸気と他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑨チタンハロゲン化合物を含んだガスと他の元素の化合物の蒸気を含んだガスと水蒸気を含んだガスを接触させる方法などが挙げられる。

【0034】加水分解の際には、チタンハロゲン化合物中のチタン(Ti)と、他の元素の化合物中の他の元素(E)とのモル比(E/Ti)は、1/50~50/1の範囲であることが望ましい。また加水分解を行う温度は、通常100℃以下、好ましくは0~70℃の範囲であることが好ましい。

【0035】チタンハロゲン化合物または、チタンハロゲン化合物と他の元素の化合物との混合物を加水分解する際には、チタンハロゲン化合物の加水分解により発生するハロゲン化水素によって液性が酸性を呈する。この酸性によって加水分解が完結しないことがあるので塩基を添加して中和してもよい。ここで用いられる塩基としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムなどの元素の周期表第1、2族元素の水酸化物、あるいは炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどの元素の周期表第1、2族元素の炭酸(水素)化合物、尿素、塩基性有機化合物が挙げられる。中和の終点はpHが4以上が好ましく、また中和は、70℃以下で行うことが好ましい。

【0036】上記加水分解により得られる加水分解物は、この段階ではオルソチタン酸とも呼ばれる含水水酸化物のゲルまたは他の元素を含む含水複合水酸化物ゲルである。この含水水酸化物ゲルまたは含水複合水酸化物ゲルは、このまま重縮合触媒として用いることができるが、脱水乾燥して固体状の加水分解物(固体状含チタン化合物)とすることが好ましい。

【0037】加水分解物の乾燥は常圧または減圧下、固相状態または水よりも高沸点の液相に懸濁した状態で行うことができ、乾燥温度は特に限定されないが、30℃*

$$\frac{9.67}{600^{\circ}\text{C 加熱減量}} - \left(\frac{1.3}{\text{窒素含量}} \times \frac{(17/14)}{\text{アモニア換算}} \right) - \left(\frac{0.0014}{\text{塩素含量}} \times \frac{(36.5/35.5)}{\text{塩化水素換算}} \right) = 8.090$$

【0044】上記計算結果と付着水分量の測定値から水

* 以上350℃未満であることが好ましい。なお乾燥の前に含水水酸化物ゲルまたは含水複合水酸化物ゲルを水洗したり、乾燥後に固体状含チタン化合物を水洗することによって水溶性の成分を除去してもよい。また乾燥は速やかに行うことが好ましい。

【0038】このようにして得られた固体状含チタン化合物は、その組成は共存させる他の元素の有無や量、水洗の有無、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、水酸基(OH)とチタン(Ti)とのモル比(OH/Ti)が通常0.09を超えて4未満、好ましくは0.1~3、より好ましくは0.1~2の範囲にあることが重縮合活性の点で望ましい。水酸基とチタンとのモル比は、付着水分および加熱脱離水分の測定により求めることができる。

【0039】水酸基とチタンとのモル比は、具体的には以下のようにして求める。固体状含チタン化合物中の水酸基含量を求めるには、まずカールフイッシャー水分計により付着水分量を測定する。次に、熱重量分析により600℃まで加熱することによる加熱減量を測定する。600℃まで加熱することにより付着水分が脱離し、水酸基は水として脱離するものと考えられるため、加熱減量から付着水分量を差し引いた値より水酸基含有量を求める。固体状含チタン化合物中のチタン含有量は、高周波プラズマ発光分析装置により求める。上記チタン含有量と水酸基含有量とからOH/Ti比を求める。

【0040】より具体的には、例えば調製時に中和剤としてアンモニアを使用した固体状含チタン化合物であって、固体状含チタン化合物中のチタン含有量が46重量%であり、付着水分量が6.73重量%であり、600℃までの加熱減量が9.67重量%であり、窒素含量が1.3重量%であり、塩素含量が14ppmである場合OH/Ti比は以下のように計算する。なお、窒素含量は微量全窒素分析装置(化学発光法)で、塩素含量はクロマトグラフィーで分析する。固体状含チタン化合物100g中のチタンのモル量は以下のように計算される。

【0041】

【数1】

$$\frac{46}{\text{(Ti含有量)}} \div \frac{47.88}{\text{(Tiの原子量)}} = 0.9607$$

【0042】また固体状含チタン化合物中の窒素および塩素はそれぞれアンモニア、塩化水素として脱離するため、加熱脱離水分量(重量%)は以下のように求められる。

【0043】

【数2】

酸基由来の加熱脱離水分量(重量%)は以下のように求

められる。

$$8.090 - 6.73 = 1.360$$

これより固体状含チタン化合物100g中に含まれる水酸基のモル量は以下のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{【0045】} & (1.360/18) \times 2 = 0.1511 \\ & \text{以上より、固体状含チタン化合物中のチタン含有量と水酸基含有量とのモル比 (OH/Ti 比) が求められる。} \\ & 0.1511 \div 0.9607 = 0.157 \end{aligned}$$

【0046】この固体状含チタン化合物は、重縮合反応が行われる温度、例えば約280℃においても水酸基が残留する。また固体状含チタン化合物が他の元素を含む場合は、該化合物中のチタン(Ti)と、他の元素

(E)とのモル比(E/Ti)が、1/50~50/1、好ましくは1/40~40/1、さらに好ましくは1/30~30/1であることが好ましい。

【0047】上記含水水酸化物ゲル、含水複合水酸化物ゲルおよび固体状含チタン化合物は、塩素含量が通常0~10000ppm、好ましくは0~100ppmである。この重縮合触媒成分の使用割合は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの混合物の重量に対して、該触媒中の金属の重量として、通常、0.0005~0.2重量%、好ましくは0.001~0.05重量%の範囲である。

【0048】本発明で用いられる(B)助触媒成分としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物が挙げられ、具体的には、これらの元素の酢酸塩などの脂肪酸塩、これらの元素の炭酸塩、これらの元素の硫酸塩、これらの元素の硝酸塩、塩化物などのハロゲン化物、これらの元素のアセチルアセトナート塩、これらの元素の酸化物などが挙げられる。これらの中では、酢酸塩または炭酸塩が好ましい。

【0049】また、リン化合物としては、元素の周期表第1族、第2族、周期表上第4周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸塩、亜リン酸塩が挙げられる。

【0050】助触媒としてより具体的には、アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウムなどの脂肪酸アルミニウム塩、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸アルミニウムまたは炭酸アルミニウムが好ましい。

【0051】バリウム化合物としては、酢酸バリウムなどの脂肪酸バリウム塩、炭酸バリウム、塩化バリウム、バリウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸バリウムまたは炭酸バリウムが好ましい。

【0052】コバルト化合物としては、酢酸コバルトな

どの脂肪酸コバルト塩、炭酸コバルト、塩化コバルト、コバルトのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸コバルトまたは炭酸コバルトが好ましい。

【0053】マグネシウム化合物としては、酢酸マグネシウムなどの脂肪酸マグネシウム塩、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、マグネシウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムが好ましい。

【0054】マンガン化合物としては、酢酸マンガンなどの脂肪酸マンガン塩、炭酸マンガン、塩化マンガン、マンガンのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マンガンまたは炭酸マンガンが好ましい。

【0055】ストロンチウム化合物としては、酢酸ストロンチウムなどの脂肪酸ストロンチウム塩、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、ストロンチウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸ストロンチウムまたは炭酸ストロンチウムが好ましい。

【0056】亜鉛化合物としては、酢酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛塩、炭酸亜鉛、塩化亜鉛、亜鉛のアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸亜鉛または炭酸亜鉛が好ましい。

【0057】ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウムなどが挙げられる。アンチモン化合物としては、二酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどが挙げられる。

【0058】リン化合物のうちリン酸塩としては、リン酸リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸ストロンチウム、リン酸二水素ストロンチウム、リン酸水素二ストロンチウム、リン酸ジルコニウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特にリン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましく使用される。

【0059】また、リン化合物のうち亜リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第4周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウム、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属の亜リン酸塩が使用され、具体的には、亜リン酸リチウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸ジルコニウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特に亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウムが、好ましく使用される。

【0060】助触媒成分としては、これらのなかでも炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物；炭酸カルシウム、酢酸カルシウムなどのカルシ

ウム化合物；塩化亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物が好ましい。助触媒成分としてマグネシウム化合物を用いると特に透明性、色相に優れたポリエステルが得られる。

【0061】これらの助触媒は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。このような助触媒成分は、上記重縮合触媒成分中のチタン（他の元素を含む場合はチタンおよび他の元素）（Ti）と、助触媒成分中の金属原子（M）とのモル比〔（M）／（Ti）〕で、1／50～50／1、好ましくは1／40～40／1、より好ましくは1／30～30／1の範囲の量で用いられることが望ましい。なお、助触媒成分としてリン酸塩や亜リン酸塩などのリン化合物を使用する場合は、リン化合物に含まれる金属原子換算である。

【0062】助触媒成分は、エステル化反応工程において重合反応器に添加することもできるし、液相重縮合反応工程の第1段目の反応器に添加することもできる。また重縮合触媒成分と同時に添加してもよく、別個に添加してもよい。

【0063】本発明で用いられる色相調整剤としては、有機顔料、無機顔料、有機染料、無機染料などが用いられ、色相が青または赤のものが特に好ましい。具体的には、Solvent Blue 104、Pigment Red 263、Solvent Red 135、Pigment Blue 29、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:3、Pigment Red 187、Pigment Violet 19などが挙げられる（なおこれらの例示はColor Index nameである。）。

【0064】色相調整剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの色相調整剤の使用割合は、ポリエステルの重量に対して、通常、0.05～100ppm、好ましくは0.1～50ppmの範囲である。

【0065】重縮合反応は、上記のような重縮合触媒の存在下に行われるが、安定剤の共存下を実施されることが好ましい。重縮合反応に必要なに応じて用いられる安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類；メチルアッシドホスフェート、イソプロピルアッシドホスフェート、ブチルアッシドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が用いられる。

【0066】安定剤の使用割合は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの混合物の重量に対して、安定剤中のリン原子の重量として通常、0.001～0.1重量%、好ましくは0.002～0.02重量%の範囲である。安定剤は、エステル化反応工程の段階において供給

することもできるし、重縮合反応工程の第1段目の反応器に供給することもできる。

【0067】このようにして、最終重縮合反応器から得られたポリエステルは、通常、熔融押出成形法によって粒状（チップ状）に成形される。このような粒状ポリエステルは、通常2.0～5.0mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。このようにして液相重縮合工程を経た粒状ポリエステルは、通常固相重縮合工程に供給される。

【0068】粒状ポリエステルは、固相重縮合を行う場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。このような予備結晶化工程は、粒状ポリエステルを乾燥状態で、例えば120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に、1分～4時間加熱することによって行ってもよく、あるいは粒状ポリエステルを水蒸気雰囲気下、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下または水蒸気含有空気雰囲気下で、例えば120～200℃の温度に1分間以上加熱することによって行ってもよい。

【0069】このような粒状ポリエステルが供給される固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、重縮合温度が通常190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が通常、1kg/cm²G～10Torr、好ましくは常圧ないし100Torrの条件下で、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で固相重縮合反応が実施される。これらの不活性ガスの中では窒素ガスが好ましい。

【0070】このようにして得られたポリエステルの固有粘度は、通常0.50dl/g以上、好ましくは0.72dl/g以上であることが望ましい。このポリエステルの密度は、通常1.37g/cm³以上、好ましくは1.38g/cm³以上、さらに好ましくは1.39g/cm³以上であることが望ましい。

【0071】

【発明の効果】本発明によると、高い重合活性で色相の良好なポリエステルを製造することができる。

【0072】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0073】

【実施例1】固体状含チタン化合物の調製

1000mlのガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後、攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを8にした。生成したチタン水酸化物の沈殿を3kg/cm²の圧力で加圧濾過器により濾過、分別した。その後、得られたチタン水酸化物の沈殿を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の固液分離は、上記と同様に3kg/cm²の圧力で加圧濾過により行った。

洗浄後のチタン水酸化物を70℃、10Torrで、18時間減圧乾燥して水分を除去し、固体状含チタン化合物を得た。

【0074】得られた固体状含チタン化合物は、重縮合触媒として使用する前に10μm程度の粒子に粉碎した。

ポリエステルの製造

定常運転時に33500重量部の反応液が滞留する反応器に、高純度テレフタル酸とエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、攪拌下、窒素雰囲気、260℃、0.9kg/cm²-Gの条件下でエステル化反応を行った。高純度テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーは、高純度テレフタル酸とエチレングリコールとをそれぞれ6458重量部/時、2615重量部/時の割合で混合することにより調製した。

【0075】なおエステル化反応開始前に、固体状含チタン化合物、酢酸マグネシウム、トリブチルホスフェートおよび色相調整剤を反応器に添加した。固体状含チタン化合物は、ポリエチレンテレフタレートに対してチタン原子換算で12ppmとなる量で、酢酸マグネシウムは、ポリエチレンテレフタレートに対してマグネシウム原子換算で25ppmとなる量で、トリブチルホスフェートは、ポリエチレンテレフタレートに対してリン原子換算で15ppmとなる量で、色相調整剤 (Solvent Blue 104) は、ポリエチレンテレフタレートに対して5.0ppmとなる量で添加した。

* 【0076】エステル化反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。エステル化反応物 (低次縮合物) は、平均滞留時間が3.5時間となるように制御して連続的に系外に抜き出した。

【0077】上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次重縮合物の数平均分子量は600~1300 (3~5量体) であった。こうして得られた低次縮合物を285℃、1Torrの条件で液相重縮合反応を行った。

10 【0078】上記のようにして得られたポリエステルチップの色調を45° 拡散方式色差計 (日本電色: SQ 300 H型) で測定した。結果を表1に示す。

【0079】

【実施例2~5、比較例1】色相調整剤の種類および添加量を表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルを製造した。このポリエステルチップの色調を測定した結果を表1に示す。

【0080】

20 【実施例6~11、比較例2~4】固体状含チタン化合物、酢酸マグネシウム、リン化合物の添加量を表1に示すように変え、色相調整剤の種類および添加量を表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルを製造した。このポリエステルチップの色調を測定した結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

*
表 1

	固体状含チタン化合物 (ppm)	酢酸マグネシウム (ppm)	リン化合物 (ppm)	色相調整剤 (ppm)			色調		
				Solvent blue 104	Pigment Red 263	Solvent Red 135	L 値	a 値	b 値
実施例 1	12	25	15	5.0	—	—	51.2	-7.4	-5.0
実施例 2	同上	同上	同上	5.0	3.0	—	45.4	0.0	-7.0
実施例 3	同上	同上	同上	3.0	1.8	—	51.4	-0.7	-2.4
実施例 4	同上	同上	同上	1.0	0.6	—	58.8	-2.1	4.0
実施例 5	同上	同上	同上	—	5.0	—	55.7	14.0	5.1
比較例 1	同上	同上	同上	—	—	—	65.9	-2.8	10.5
実施例 6	18	18	30	2.0	1.5	—	71.5	-0.2	-1.1
実施例 7	同上	同上	同上	2.5	—	2.5	53.4	-1.6	-0.4
比較例 2	同上	同上	同上	—	—	—	65.4	-2.5	8.8
実施例 8	25	25	15	—	—	5.0	56.7	10.2	10.7
実施例 9	同上	同上	同上	—	—	2.0	61.0	3.6	10.1
比較例 3	同上	同上	同上	—	—	—	64.8	-3.0	11.9
実施例 10	18	18	15	1.5	—	1.0	55.9	-2.8	1.5
実施例 11	同上	同上	同上	2.5	—	2.0	52.4	-2.0	-0.5
比較例 4	同上	同上	同上	—	—	—	65.8	-2.4	9.1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 3/20	C F D	C 0 8 J 3/20	C F D C
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
(72)発明者 堀 秀 史		F ターム(参考)	4F070 AA47 AC11 AC31 AE04 FA04
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号			4J002 CF041 CF051 CF061 CF081
三井化学株式会社内			CF091 FD096 GG01
(72)発明者 酒 井 勝 幸			4J029 AA03 AB04 AE01 BA01 BA02
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号			BA03 BA04 BA05 BA08 BA10
三井化学株式会社内			CB04A CB05A CB06A CB10A
(72)発明者 平 岡 章 二			CC05A CF15 JA061 JA091
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号			JA121 JA161 JA201 JA253
三井化学株式会社内			JB111 JB171 JC483 JC583
			JC593 JF071 JF121 JF131
			JF141 JF151 JF161 JF181
			JF211 JF221 JF231 JF261
			JF271 JF311 JF321 JF331
			JF341 JF361 JF371 JF411
			JF421 JF431 JF441 JF511
			JF541 JF561 JF571 JF581